

металу в комплекси відбувалося переважно за рахунок органічних лігандів самої природної води. Участь внесених ГК у процесі комплексоутворення була мінімальною. При більш високих концентраціях  $\text{Cu}$  (II) зниження токсичності водного середовища відбувалося повільніше. Так, коли концентрація  $\text{Cu}$  (II) становила  $250 \text{ мкг/дм}^3$ , повна детоксикація сягала тільки на 14-у добу експерименту і тільки при максимальному вмісту ГК ( $10,0 \text{ мг/дм}^3$ ). В дослідках, де концентрація  $\text{Cu}$  (II) складала  $500 \text{ мкг/дм}^3$ , повного зв'язування іонів  $\text{Cu}^{2+}$  в комплекси не відбувалось. Більш за все, це пов'язано з тим, що комплексоутворююча здатність РОР досліджуваної природної води та внесених ГК виявився недостатньою. Практично повністю дафнії загинули на 15-у добу експерименту. З цього випливає, що для повної детоксикації іонів  $\text{Cu}^{2+}$  з досить високою концентрацією необхідний підвищений вміст РОР природних вод, бо, як було зазначено вище, збільшення вмісту тільки ГК призводить до притуплення життєздатності водних організмів.

Важливою характеристикою для оцінки можливої детоксикації металів є молекулярна маса сполук, які вони утворюють. Комплекси з ГР достатньо міцні, дисоціюють дуже повільно або ж зовсім інертні [3]. Токсичність металів у складі таких комплексів або зовсім низька, або практично не проявляється. Утворення високомолекулярних комплексних сполук з ГР, які внаслідок своїх розмірів не здатні проникати через клітинні мембрани, також сприяє детоксикації металів. При дослідженні хімічної природи комплексів у вихідній природній воді, було встановлено, що вся знайдена мідь (II) знаходилась у винятково зв'язаному стані. Більше половини її (52%) було у складі фульватних комплексів, вміст гуматних не перевищував 8%. Частка катіонних (з білковоподібними речовинами) та нейтральних (з вуглеводами) комплексів відповідно становила 11 і 29%. Зі збільшенням у воді концентрації іонів  $\text{Cu}^{2+}$  суттєво зростає роль внесених ГК комплексоутворення. У воді, де концентрація  $\text{Cu}$  (II) складала  $100 \text{ мкг/дм}^3$ , а ГК  $10,0 \text{ мг/дм}^3$ , частка гуматних комплексів зросла до 22%, а збільшення концентрації  $\text{Cu}$  (II) до  $250 \text{ мкг/дм}^3$  при незмінному вмісту ГК, спричинило зростання частки гуматних комплексів до 37%.

Як свідчать результати експерименту, розподіл міді серед комплексів з фракціями ГК, що мають різну молекулярну масу, також залежить від концентрації міді. У посудині з концентрацією  $\text{Cu}$  (II)  $100 \text{ мкг/дм}^3$  і ГК  $10,0 \text{ мг/дм}^3$  переважна частина комплексів міді (54,6%) була знайдена у складі низькомолекулярних сполук ( $<1 \text{ тис. Да}$ ), але близько 30% міді зв'язалося з високомолекулярною фракцією ГК ( $>30 \text{ тис. Да}$ ). Зі збільшенням концентрації міді до  $250 \text{ мкг/дм}^3$  відносна її частка в складі низькомолекулярної фракції ГК знизилась до 25%, а роль високомолекулярних фракцій ГК в комплексоутворенні значно зросла (майже 40% зв'язаної міді було у складі комплексних сполук з молекулярною масою  $>30 \text{ тис. Да}$ ).

## ЛІТЕРАТУРА

1. Линник П. Н., Шербань Э. П. Оценка токсичности форм меди в природных водах методом биотестирования в сочетании с хемилюминисцентным определением концентрации свободных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  // Экологическая химия — 1999 — Т. 8, № 3 — С. 168-176.
2. Перминова И. В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот. Автореф. дис. докт. хим. наук — М. 2000 — 50 с.
3. Humic substances in soil, sediment and water / G. R. Aiken, D. M. McKnight, R. L. Wershaw and P. MacCarthy (Eds.) — New York: John Wiley and Sons, Inc., 1985 — 692 p.

УДК [556. 531. 4: 627. 8] (28)

**П. М. Линник, Т. О. Васильчук, І. Б. Зубенко**

Інститут гідробіології НАН України, м. Київ

## ОСОБЛИВОСТІ МІГРАЦІЇ РЕЧОВИН З ДОННИХ ВІДКЛАДІВ ВОДОЙМ У ВОДНЕ СЕРЕДОВИЩЕ ЗАЛЕЖНО ВІД ЇХ ФОРМ ЗНАХОДЖЕННЯ В ПОРОВИХ РОЗЧИНАХ

Накопичення забруднюючих речовин у донних відкладах водойм часто розглядається як позитивний фактор, що сприяє поліпшенню якості води. Проте саме донні відклади за певних умов можуть бути важливим джерелом вторинного забруднення водного середовища [1, 4]. Інтенсивність забруднення залежить від того, наскільки порушено рівновагу в системі донні відклади — вода і як змінюються найважливіші фізико-хімічні показники, що впливають на міграційну здатність адсорбованих речовин. У більшості випадків дефіцит розчиненого у воді кисню та зниження рН і окисно-відновного потенціалу як

межі контакту донних відкладів і води — це ті найважливіші чинники, що сприяють зростанню переходу речовин у водне середовище. У випадку адсорбованих металів їх міграційна здатність значною мірою визначається ще й наявністю у воді органічних речовин як природного, так і антропогенного походження, а також мінералізацією води [3].

У водоймах Дніпра вторинне забруднення водного середовища найчастіше спостерігається взимку за наявності тривалого льодоставу і обумовлене зниженням концентрації розчиненого кисню аж до повного його дефіциту не тільки в придонних шарах води, але й по всій водній товщі. Погіршення якості води за рахунок міграції речовин з донних відкладів неодноразово мало місце і влітку, особливо в періоди звичного зниження рівня води у водосховищах [4].

Мулові (порові) розчини є важливою ланкою в процесі обміну речовинами між донними відкладами та водною масою, бо саме в них відбувається накопичення їх розчинених форм, які здатні переходити у водне середовище внаслідок турбулентної (скаламучених донних відкладів) або молекулярної дифузії. Тому основна увага наших модельних досліджень була спрямована на вивчення кінетики обмінних процесів, що відбуваються в аеробних та анаеробних умовах, а також співвідношення різних за хімічною природою та молекулярною масою форм речовин у порових розчинах з метою оцінки їх міграційної здатності. Це дало можливість одержати дані про вміст та компонентний склад органічних речовин, їх вплив на стан металів, а також співставити форми знаходження останніх у порових розчинах і у водній фазі після її контакту з мулом, що дозволяє звичною мірою зрозуміти механізм обмінного процесу.

В модельних експериментах обмін органічними речовинами і сполуками металів між донними відкладами і контактуючою водою відбувається переважно за рахунок молекулярної дифузії, швидкість якої залежить, з одного боку, від градієнта концентрації речовин, що знаходяться у досліджуваній воді та у поровому розчині, а з другого (і це ти не найважливіше) — від коефіцієнта дифузії. Величина останнього, в свою чергу, зумовлюється молекулярною масою дифундуючих речовин. Чим вище вища, тим менші значення коефіцієнта дифузії [2, 5]. Так, швидкість молекулярної дифузії простих (гідратованих) іонів металів (Fe, Mn, Cu, Zn) майже на два порядки величин більша, ніж їх комплексних сполук з гуміновими та фульвокислотами, молекулярна маса яких становить 2–5 тис. Да. Величини коефіцієнта дифузії простих іонів металів і зазначених комплексів становлять відповідно  $n \cdot 10^5$  та  $n \cdot 10^7$   $\text{cm}^2/\text{c}$ .

Кількісні характеристики міграції органічних речовин (за даними ХСК) та сполук металів із донних відкладів у водне середовище в аеробних і анаеробних умовах (рис. 1) свідчать про більш інтенсивний їх обмін за наявності в системі повного дефіциту розчиненого кисню та суттєвого зниження рН води. Так, концентрація фульвокислот у водній фазі зросла майже в 2 рази порівняно з їх вмістом у досліджуваній воді. Збільшення концентрації характерне і для інших груп органічних речовин, зокрема для гумінових кислот, білковоподібних речовин, вуглеводів (~ в 1,4–1,8 разів). В аеробних умовах зростання вмісту зазначених органічних речовин (ОР) було менш істотним. Характерно, що в анаеробних умовах водна фаза збагачувалась ОР переважно невисокої молекулярної маси, що добре узгоджується з теоретичними уявленнями про швидкість молекулярної дифузії високо- та низькомолекулярних речовин. Вміст металів у водній фазі після її контакту з мулом також суттєво відрізнявся залежно від умов проведення експерименту (див. рис. 1). Найбільше зростання концентрації характерне для Mn (II) — майже на два порядки величин порівняно з його вмістом у досліджуваній воді. Причина такої інтенсивної міграції марганцю до водної фази зумовлена знаходженням його у поровому розчині головним чином у вигляді простих іонів  $\text{Mn}^{2+}$  (85–95%), що характеризуються найбільшою здатністю до обміну. Зниження рН в системі в свою чергу сприяє інтенсифікації переходу іонів  $\text{Mn}^{2+}$  до водної фази.

Надходження інших металів із донних відкладів було менш відчутним, ніж марганцю. Їх концентрація збільшилась тільки в 3–5 разів у порівнянні з початковою. Це стосується навіть заліза, вміст якого і в донних відкладах, і в поровому розчині завжди більший. Але суть не тільки в концентрації, а й у тому, які форми металів є домінуючими. Результати наших досліджень показали, що залізо в порових розчинах знаходиться виключно у складі комплексних сполук з ОР різної молекулярної маси. Домінування органічних комплексів (85–98%) характерне і для таких металів, як Cu, Zn, Pb, Cr (рис. 2). Тому їх міграція з донних відкладів цілком залежить від здатності до обміну ОР, з якими вони зв'язані.

Як видно з наведених даних, більша частина металів зосереджена у складі комплексних сполук з відносно невисокою молекулярною масою ( $\leq 5$  тис. Да). Їх міграційна здатність виявилась найбільшою, оскільки концентрація саме цих комплексів у водній фазі зросла майже в 4–5 разів порівняно з їх вмістом у досліджуваній воді на початку експерименту. Водночас концентрація сполук з молекулярною масою  $>20$ –50 тис. Да збільшилась тільки в 2 рази.

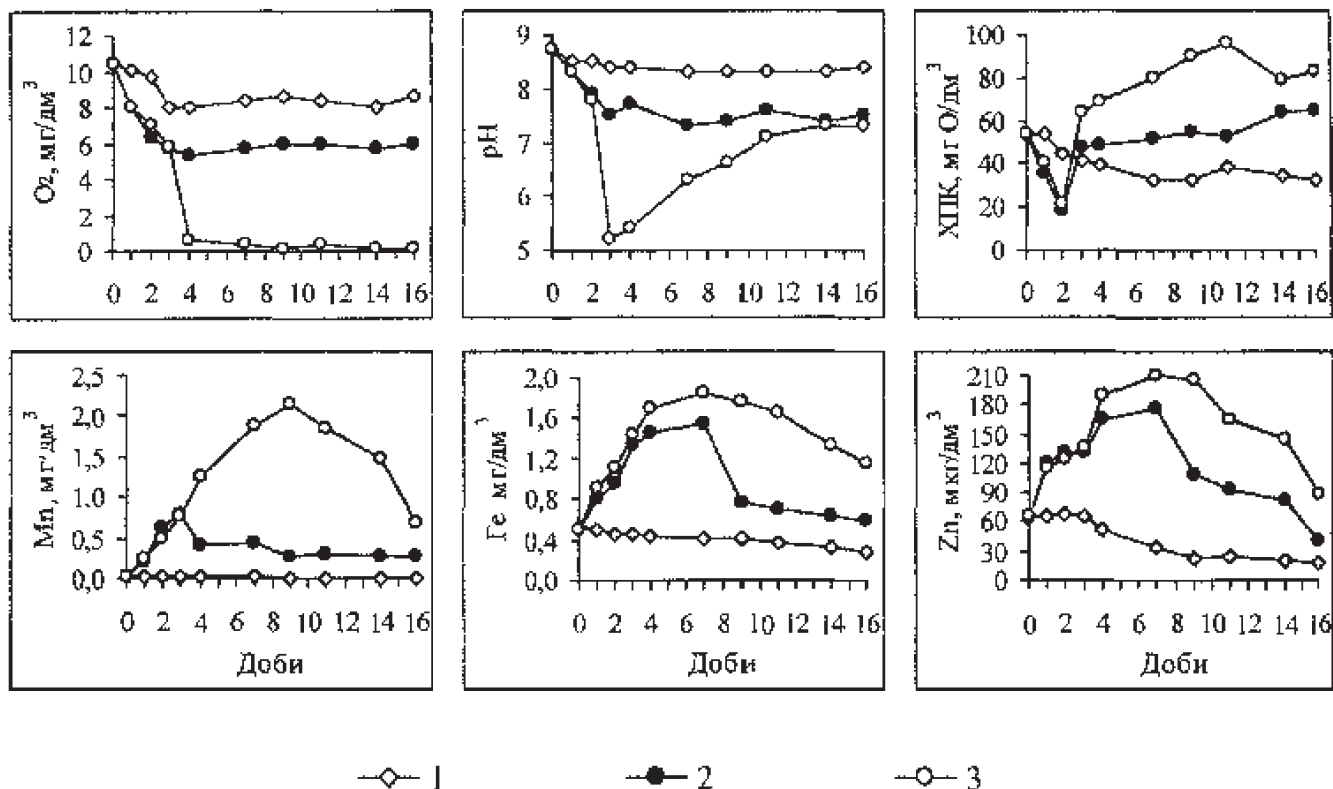


Рис. 1 Зміна концентрації органічних речовин (за даними ХСК) і металів у досліджуваній воді (Канівське водосховище, верхня частина) та у водній фазі модельної системи залежно від вмісту розчиненого кисню й рН та тривалості контакту з мулом. 1 — контроль (досліджувана вода без мулу). 2 — аеробні, 3 — анаеробні умови

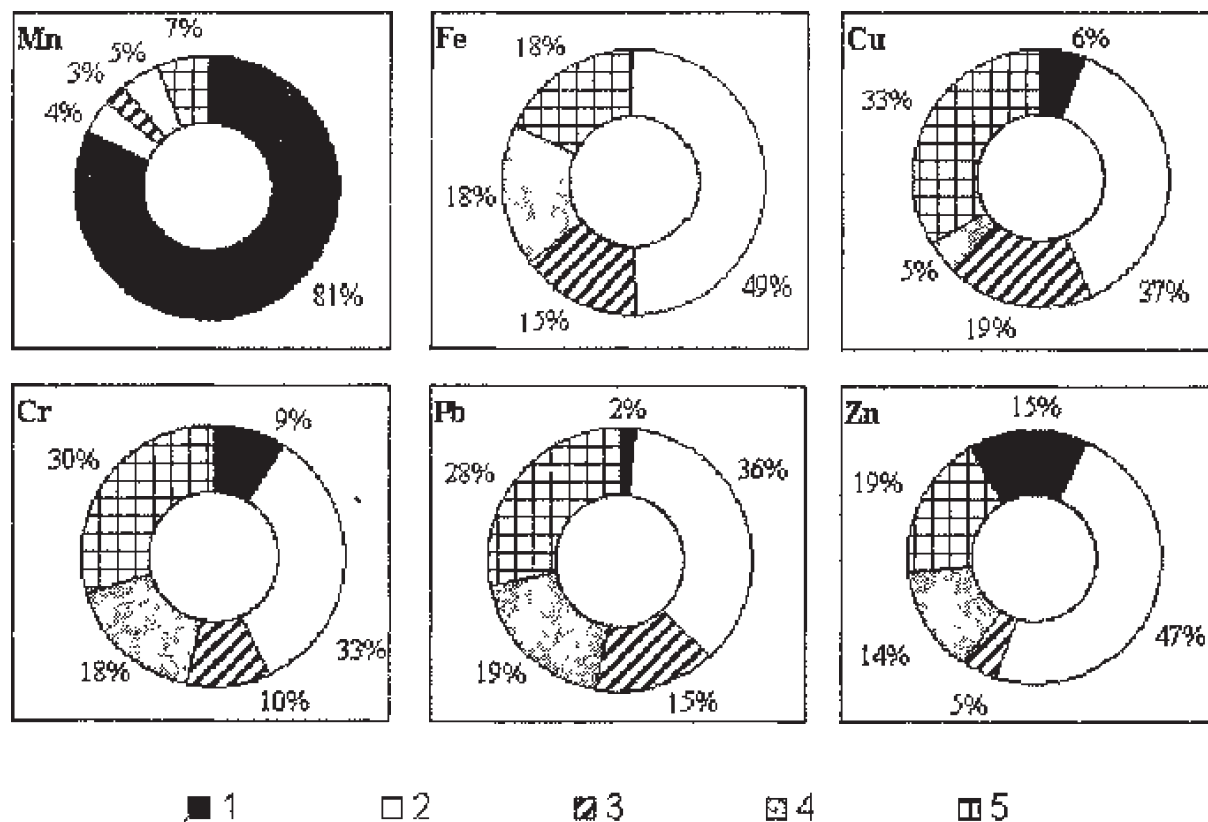


Рис. 2. Співіснуючі форми металів у поровому розчині донних відкладів Київського водосховища (нижня діланка): 1 — прості (гідратовані) іони, 2, 3, 4, 5 — комплексні сполуки з ОР (2 — 0,5–5 тис Да, 3 — >5–20 тис, 4 — >20–50 тис, 5 — >60–70 тис Да)

## ЛІТЕРАТУРА

1. Денцова А. И., Шахлина Л. П., Шовкин В. И., Рябов А. К. Донные отложения водохранилищ и их влияние на качество воды – Киев: Наук. думка, 1987 – 164 с.
2. Липник П. Н., Васильчук Г. А., Зубенко И. Б. Роль донных отложений во вторичном загрязнении водной среды водохранилищ органическими веществами и тяжелыми металлами // Химия и технология воды — 1999 — Т. 21, № 1 — С. 30-46
3. Липник П. Н., Васильчук Г. А., Набиванец Ю. Б. Обмен органическими веществами и соединениями металлов в системе "донные отложения — вода" в условиях модельного эксперимента // Экол. химия — 1997 — Т. 6, № 4 — С. 217-225
4. Липник П. Н., Журавлева Л. А., Самойленко В. Н., Набиванец Ю. Б. Влияние режима эксплуатации на качество воды днепровских водохранилищ и устьевой области Днепра // Гидробиол. журн — 1993 — Т. 29, № 1 — С. 86-98
5. Романова Г. Н. Миграция и накопление железа, марганца, меди и цинка в донных отложениях Иваньковского водохранилища. Автореф. дис. канд. хим. наук. Ростов-на-Дону, 1987 – 23 с.

УДК 577.115.4. + 591.18:597.551.2

Г.Б. Маньора, С.В. Бродін, В.В. Грубіно

Тернопільський державний педагогічний університет ім. Володимира Гнатюка, м. Тернопіль

## ОСОБЛИВОСТІ ОКИСЛЕННЯ $^{14}\text{C}$ -АЦЕТАТУ ТА ДИНАМІКА ЛІПІДНОГО СКЛАДУ У ГОЛОВНОМУ МОЗКУ РИБ ПРИ ДІЇ СОЛЕЙ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

В умовах інтенсивного забруднення гідроекосистем різного роду хімічними агентами вивчення дії факторів антропогенного походження на водні організми є важливим в загальному комплексі завдань з охорони водойм.

Одними із найбільш небезпечних забруднювачів водойм є солі важких металів. Відомо, що метаболічна і фізіологічна відповідь на їх дію спрямована на підтримання гомеостазу функцій (енангіостазу) в межах фізіологічно припустимих модифікацій складу і структури клітин [1]. Забезпечення оптимального регуляторного статусу нервової системи здійснюється шляхом формування гемато-енцефалічного бар'єру [2]. Бар'єрні функції забезпечуються передовсім досить високим вмістом ліпідів, які складають 70–85% сухої маси нервової тканини [3], оскільки проникність бар'єру значною мірою залежить від розчинності в ліпідах тих чи інших речовин.

Метою наших досліджень було вивчення впливу солей важких металів Pb, Cu, Zn, Mn в концентрації 0,2 і 0,5 мг/л (що відповідає 2 і 5 ГДК) на включення  $^{14}\text{C}$ -ацетату до різних класів ліпідів у  $\text{CO}_2$  в мозку коропа.

### Матеріали і методи дослідження

Досли проводили на однорічних коропах (*Cyprinus carpio* L.), як одного з класичних модельних об'єктів моніторингового дослідження дії стрес-факторів на екзотермних тварин. Вивчали динаміку ліпідного складу тканин мозку риб та включенням  $^{14}\text{C}$ -ацетату за дії важких металів. Експерименти здійснювали в акваріумах об'ємом 100 л, заповнених відстояною водопровідною водою і обладаних пристроями для терморегуляції та підтримки і контролю заданого температурного та гідрохімічного режимів. Останній характеризувався наступними показниками: вміст  $\text{O}_2$  —  $7,5 \pm 0,5$  мг/л;  $\text{CO}_2$  —  $2,5 \pm 0,3$  мг/л; рН —  $7,8 \pm 0,1$ . В кожному акваріум розмішували по 6 дослідних особин риб. Період акліматизації до дії важких металів становив 14 дб, який прийнято вважати достатнім для формування адаптивної відповіді на дію фактору [4].

Експериментальні дослідження здійснювали в гомогенатах цілісного мозку, тканини якого після вилучення із черепа гомогенізували у фосфатному буфері Кребс-Рінгера (рН 7,4), співвідношення буферу до тканини — 10:1, помішали в інкубаційні посудини, додавали 37кБк  $^{14}\text{C}$ -ацетату і інкубували протягом 60 хв. в апараті Варбурга. Після закінчення інкубації ферментагивні процеси в інкубаційному середовищі припиняли додаванням до гомогенату 2мл 10% трихлороцтової кислоти і екстрагували сумішшю хлороформу з метанолом 2:1 за методом Фолча [5]. Ліпідний екстракт з гомогенату тканин пісав багаторазового промивання 1% NaCl концентрували для проведення хроматографічного аналізу.

Тонкошарову хроматографію проводили в системі — гексан: ефір: льодова оцтова кислота в співвідношенні компонентів — 70:30:1. Після хроматографії окремі пластинки ліпідів вилучали і переносили в сцинтиляційні флакони. Радіоактивність одержаних проб визивчали на сцинтиляційному лічильнику фірми LKB (Швеція) в голуюлоному сцинтиляторі.

Радіоактивний  $\text{CO}_2$  вловлювали смужками фільтрувального паперу, змоченому в 20%-ному розчині NaOH. Після висушування смужок радіоактивність вимірювали на вказаному лічильнику.